



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 584 897 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93250208.1

(51) Int. Cl. 5: G01N 21/37, G01N 21/35

(22) Anmeldetag: 14.07.93

(30) Priorität: 22.07.92 DE 4224146

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.03.94 Patentblatt 94/09

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: MANNESMANN Aktiengesellschaft  
Mannesmannufer 2  
D-40213 Düsseldorf(DE)

(72) Erfinder: Fabinski,Walter,Dipl.-Ing.  
An der Landwehr 70  
D-65830 Kriftel(DE)  
Erfinder: Wieglob,Gerhard,Dr.rer.nat.  
Langwiesenweg 8

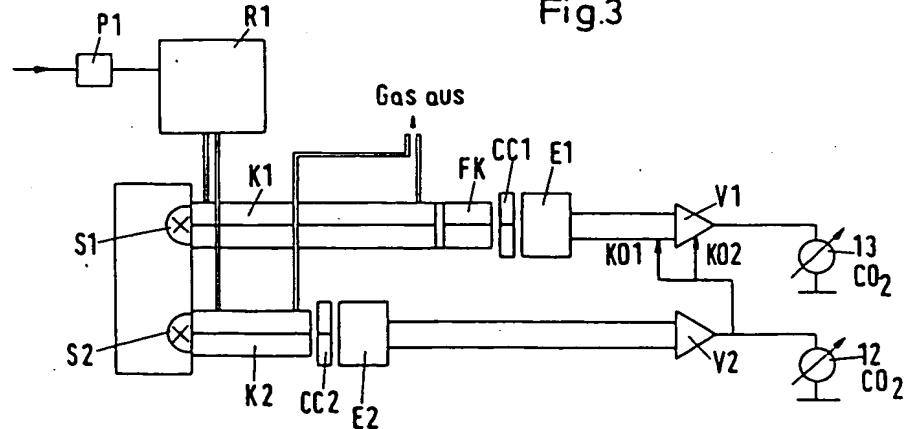
D-61267 Neu-Anspach(DE)  
Erfinder: Hering,Peter,Prof.Dr.  
Falkensteinweg 21  
D-85748 Garching(DE)  
Erfinder: Fuss,Werner,Dr.  
Weidachstrasse 21  
D-85748 Garching(DE)  
Erfinder: Haisch,Michael  
Max-Born-Strasse 14  
D-40229 Düsseldorf(DE)

(74) Vertreter: Meissner, Peter E., Dipl.-Ing. et al  
Meissner & Meissner,  
Patentanwaltsbüro,  
Postfach 33 01 30  
D-14171 Berlin (DE)

(54) Nichtdispersives Infrarotspektrometer.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Bestimmung eines Isotopenanteiles  $A_xB_y$  eines Meßgases  $A_xB_y$  mittels nichtdispersiver Infrarotspektroskopie sowie ein nichtdispersives Infrarotspektrometer. Um bei einem Verfahren sowie bei einem nichtdispersiven Infrarotspektrometer der bekannter Art die Selektivität und die Meßempfindlichkeit unter Beibehaltung eines einfachen Aufbaus erheblich zu steigern ist erfahrungsgemäß vorgeschlagen, daß in dem 1. Strahlengang eine zusätzliche optische Filterung durch ein im wesentlichen mit isotopenreinem Meßgas  $A_xB_y$  gefülltes Filter vorgenommen wird, und daß der elektronische Meßwert des 2. Strahlenganges unter Einflußnahme auf den Verstärkungsfaktor und einen Offset in die elektronische Verstärkung des 1. Strahlenganges eingeht.

Fig.3



Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Einrichtung zur selektiven Bestimmung eines Isotopenanteiles eines Meßgases mit Hilfe der nichtdispersiven Infrarotspektroskopie gemäß Oberbegriff der Patentansprüche 1 und 4.

Die selektive Isotopenanteilbestimmung hat in Biologie, Geologie und Archäologie, und seit neuester Zeit der Geologie und Archäologie seit langem etabliert ist, wird als Methode zur Altersbestimmung toter Materie herangezogen. Seit geraumer Zeit benutzt man stabile Isotopen außerdem als Markierung, um Stoffwechselvorgänge in lebender Materie, beispielsweise in der Medizin, untersuchen zu können.

Bei der Verwendung von Isotopen in der Medizin bzw. in der Biologie, daß heißt in lebender Materie

- 5 sogar in der Medizin einen besonderen Stellenwert eingenommen. Die sogenannte  $^{13}\text{C}$ -Methode, welche in Materie herangezogen. Seit geraumer Zeit benutzt man stabile Isotopen außerdem als Markierung, um Stoffwechselvorgänge in lebender Materie, beispielsweise in der Medizin, untersuchen zu können.
- 10 schlechthin, ist es wesentlich, stabile Isotopen zu verwenden. In vielen Fällen sind dies das Stickstoffisotop  $^{15}\text{N}$  oder das Kohlenstoffisotop  $^{13}\text{C}$ . Instabile, also radioaktive Isotope, bringen durch ihren radioaktiven Zerfall lokal Energie ein, die die Stoffwechselvorgänge verändert, oder chemische Bindungen aufbricht. Bei der Verwendung in der Medizin ist der Einsatz von Radioisotopen generell verboten. Populär geworden ist mittlerweile die Verwendung von  $^{13}\text{C}$  als Markierungselement zur Diagnostik von Stoffwechselkrankheiten
- 15 oder von Krankheiten des Gastrointestinalen Systems beim Menschen. Besonders erfolgreich ist der Einsatz von  $^{13}\text{C}$  als Markierungselement zur Diagnostik von infektiösen Magenkrankheiten wie beispielsweise Helicobacter pylori-Infektionen. Diese Infektionen können einfach nach einer Gabe von  $^{13}\text{C}$ -markierten Harnstoffs über die Expirationsluft von Patienten diagnostiziert werden, was eine aufwendige Gastroskopie überflüssig macht.

20 Bei diesen sowie auch bei anderen Anwendungen werden aufgrund der Anforderungen an die Selektivität der Meßmethode massenspektrometrische Verfahren eingesetzt. Diese sind aufgrund der Erzeugung von Hochvakuum und der aufwendigen Probenpräparation sowie der technisch aufwendigen Analysatorgestaltung teuer und daher in vielen Laboratorien kaum realisierbar.

Des weiteren ist bekannt, zur selektiven Isotopenanteilsbestimmung insbesondere bei der Bestimmung des  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisses eine rein optische Methode, nämlich die nichtdispersive Infrarotspektroskopie einzusetzen. Eine solche Möglichkeit ist bereits in Chemical Abstract (VOL.90, 1979, No. 90: 37 27 6d, Helge at all) beschrieben. Der Einsatz und die Konditionierung von nichtdispersiver Infrarotspektroskopie ist auch aus dem US-Patent 4 289 347 bekannt. Nachteilig ist bei diesen bekannten Apparaturen bzw. Verfahren, daß die Selektivität bzw. die Empfindlichkeit des Infrarotspektrometers nicht immer eine sichere

30 Messung bzw. eine sichere Diagnose ermöglicht.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren sowie eine Einrichtung zur selektiven Bestimmung eines Isotopenanteiles eines Meßgases unter Beibehaltung eines einfachen Aufbaus anzugeben, das die Selektivität und die Meßempfindlichkeit erheblich steigert.

Die gestellte Aufgabe wird hinsichtlich eines Verfahrens erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den Unteransprüchen 2 und 3 angegeben. Hinsichtlich eines nichtdispersiven Infrarotspektrometers ist die gestellte Aufgabe erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruches 4 gelöst. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den übrigen Unteransprüchen angegeben. Hierbei wird der an sich bekannte Aufbau eines nichtdispersiven Infrarotspektrometers verwendet, und um entsprechende Elemente ergänzt. Eines der grundsätzlichen Probleme, das bei einer Empfindlichkeitssteigerung eines nichtdispersiven Infrarotspektrometers zur Bestimmung von Isotopenkonzentrationen überwunden werden muß, ist die große Querempfindlichkeit des markierten und des unmarkierten Gases. Diese wird durch den großen Überlapp der Infrarotspektren verursacht, der seinerseits auf dem geringen Massenunterschied der Gase beruht.

45 Ein zusätzlicher Effekt, der hier problematisch ist, ist die Trägergasabhängigkeit. Diese Effekte wurden durch die erfindungsgemäße Kombination einer optischen Filterung mit einer anschließenden elektronischen Signalbeeinflussung erheblich reduziert. Die Ausführung und die Funktion der erfindungsgemäßen Einrichtung werden im folgenden am Beispiel der  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ -Messung erläutert, gelten aber sinngemäß auch für andere Gase. Das optische Filter besteht aus einem im 1. Strahlengang, in welchem der  $^{13}\text{CO}_2$ -Detektor angeordnet ist, zusätzlich angeordneten Filter, welches mit  $^{12}\text{CO}_2$  gefüllt ist. Die Querempfindlichkeit gegen das mit circa 3-5 Vol% im Meßgas vorhandene  $^{12}\text{CO}_2$  ergibt eine Fehlanzeige von bis zu 300 ppm  $^{13}\text{CO}_2$ . Die Minimierung genau dieses Störeffektes ist durch die Einbringung des Filters bzw. der Filterküvette, welche mit 100 Vol%  $^{12}\text{CO}_2$  gefüllt ist und in den Strahlengang integriert wird, erreicht. Diese Filterung verringert bei dieser Meßanordnung den Störeinfluß von 5 Vol%  $^{12}\text{CO}_2$  auf circa 50 ppm  $^{13}\text{CO}_2$ . Die  $^{12}\text{CO}_2$ -Konzentration wird dabei in dem 2. Strahlengang gemessen. Der Meßbereich ist circa 100 mal größer als der  $^{13}\text{CO}_2$ -Meßbereich, so daß Querempfindlichkeiten von  $^{13}\text{CO}_2$  im zweiten Strahlengang vernachlässigbar sind. Zur Korrektur der verbleibenden Querempfindlichkeit des  $^{13}\text{CO}_2$ -Kanals wird das elektrische Ausgangssignal dieses Kanals mit dem des  $^{13}\text{CO}_2$ -Kanal, in der in Anspruch 1 angegebenen Weise verrechnet.

Damit verbleibt nun der Einfluß von  $^{12}\text{CO}_2$  auf den  $^{13}\text{CO}_2$ -Kanal unter 1 ppm  $^{13}\text{CO}_2$  über den Konzentrationsbereich zwischen 0 und 5 Vol%. Neben der benannten Querempfindlichkeit von  $^{12}\text{CO}_2$  tritt noch eine Trägergasabhängigkeit auf, die sich mit etwa bis zu -5 % vom Meßwert/Vol%  $^{12}\text{CO}_2$  als Einfluß auf die Empfindlichkeit auf den  $^{13}\text{CO}_2$ -Kanal auswirkt. Dieser Störeinfluß wird durch die erfundungsgemäß Maßnahmen der positiven Filterung auf circa -2 % vom Meßwert/Vol%  $^{12}\text{CO}_2$  reduziert. Durch die weitere Maßnahme der multiplikativen Verrechnung der Empfindlichkeit des  $^{13}\text{CO}_2$ -Kanals mit der  $^{12}\text{CO}_2$ -Konzentration wird eine Reduktion dieses Einflusses auf kleiner als 1 % über den Konzentrationsbereich von 0 bis 5 Vol%  $^{12}\text{CO}_2$  erreicht werden.

Wegen Alterungserscheinungen im Meßsystem und bei Neuinstallation nach einem Transport stellt sich die Frage der Kalibrierung mit entsprechenden Prüfgasen. Diese wird erfundungsgemäß mit Hilfe von den Komponenten  $^{13}\text{CO}_2$  und  $^{12}\text{CO}_2$  gefüllten Kalibrierküvetten durchgeführt. Dazu wird von  $\text{CO}_2$  befreite Raumluft aufgegeben.

Die Erfindung wird in der Zeichnung dargestellt und im Nachfolgenden näher beschrieben.

Es zeigt:

Figur 1 Ausgangssignal in Abhängigkeit der Konzentrationen von  $^{13}\text{CO}_2$ .

Figur 2 Querempfindlichkeit von  $^{12}\text{CO}_2$  gegen  $^{13}\text{CO}_2$  mit und ohne Filter.

Figur 3 Meßanordnung eines NDIR-Spektrometers

Figur 1 zeigt das Ausgangssignal in willkürlichen Einheiten als Funktion der Konzentration von  $^{13}\text{CO}_2$ . Die obere Kurve stellt den Ausgangssignalverlauf a ohne die erfundungsgemäß Maßnahmen, das heißt mit einem herkömmlichen NDIR-Spektrometer ohne zusätzliche Filterküvetten und ohne elektronische Kompensation dar. Der Verlauf b ergibt sich durch eine reine Offset-Verschiebung, die durch die zusätzliche im Meßstrahlengang des  $^{13}\text{CO}_2$ -Kanals eingebrachte Filterküvette, welche mit  $^{12}\text{CO}_2$  gefüllt ist, bewirkt wird. Durch die nachgeordnete elektronische Kompensation die im Nachfolgenden noch näher beschrieben wird, erfolgt zunächst eine Drehung der Kurve b, um eine Verstärkungsfaktoränderung  $\Delta V$ . Somit wird der Verlauf b in den Verlauf c überführt.

Des Weiteren wird durch die elektrische Kompensation noch eine zweite Parallelverschiebung bewirkt, die die Querempfindlichkeit QE kompensiert und somit der Kurvenverlauf c letztendlich in den Kurvenverlauf d überführt. Dieser Kurvenverlauf d ist somit der kompensierte und korrigierte Ausgangssignalverlauf. Die bewirkte Drehung zur Überführung des Verlaufes b in c ist die oben genannte Kompensation der Trägergasabhängigkeit, und die zweite Parallelverschiebung zur Überführung des Verlaufes c in d ist die Kompensation der Querempfindlichkeit. Der durch das Kompensationsergebnis erreichte Verlauf d des Ausgangssignales entspricht einer Funktion

$$yd = u \cdot {}^{13}\text{CO}_2 \quad (\text{wobei } {}^{13}\text{CO}_2 \text{ in Einheiten einer Konzentration})$$

Durch die Trägergasabhängigkeit und die Querempfindlichkeit liegt jedoch auch nach optischer Kompensation durch die Filterküvette der Ausgangssignalverlauf b vor. Dieser läßt sich funktional darstellen

$$yb = (u \cdot {}^{13}\text{CO}_2) + (v \cdot {}^{12}\text{CO}_2) + w \cdot {}^{12}\text{CO}_2.$$

Der Faktor  $v \cdot {}^{12}\text{CO}_2$  stellt dabei die Trägergasabhängigkeit dar, die den Verstärkungsfaktor verfälscht, und die Drehung repräsentiert. Der Summand  $w \cdot {}^{12}\text{CO}_2$  stellt die Querempfindlichkeit dar, das heißt die Parallelverschiebung QE zum Verlauf d. Zum überführen des Verlaufes b in den Signalverlauf d werden die Korrekturfaktoren wie folgt eingebracht

$$yd' = (u \cdot {}^{13}\text{CO}_2) * \frac{(v \cdot {}^{12}\text{CO}_2)}{(\alpha \cdot {}^{12}\text{CO}_2)} + (w \cdot {}^{12}\text{CO}_2) - \beta \cdot {}^{12}\text{CO}_2$$

$\alpha$  und  $\beta$  sind dabei die Korrekturfaktoren und für  $\alpha = v$  erfolgt eine vollständige Korrektur der Trägergasabhängigkeit, das heißt der Bruch der Funktion  $yd$  wird 1; und bei  $\beta = w$  erfolgt eine Korrektur der Parallelverschiebung. Damit entspricht die Funktion  $yd'$  der Funktion  $yd$ , das heißt die Kompensation ist abgeschlossen.

Figur 2 zeigt in anschaulicher Weise die Wirkung der Querempfindlichkeitsreduktion durch die erfundungsgemäß optischen und elektronischen Maßnahmen. Figur 2 zeigt dabei die Querempfindlichkeit von

<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> gegen <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>. Aus dieser Darstellung ist beispielsweise zu erkennen, daß die Querempfindlichkeit bei einem Anteil von 5 Vol% <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 300 ppm <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> entspricht. Für einen Anteil von 4 Vol% <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> entspricht dieser Wert 250 ppm <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> und verläuft für entsprechend andere Anteile an <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> entsprechend dem oberen Kurvenverlauf. Die im oberen Kurvenverlauf dargestellte Situation ist die durch ein nichtdispersives Infrarotspektrometer in selektiver Messung von <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> zu <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> auftretende Querempfindlichkeit. Durch die erfundungsgemäße Einbringung der zusätzlichen Filterküvette FK, welche mit <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> gefüllt ist, wird die Querempfindlichkeit gemäß dem oberen Kurvenverlauf in Figur 2 auf den unteren Kurvenverlauf in Figur 2 reduziert. Das heißt, diese Reduktion wird zunächst ohne elektronische Kompensation bewirkt. Wesentlich ist hierbei, daß durch die optische Kompensation nicht nur die Querempfindlichkeit dem Betrag nach reduziert wird, sondern daß neben der Reduktion der Steigung der Querempfindlichkeitskurve auch die Krümmung herauskompeniert wird. Das heißt, die mit den erfundungsgemäßen optischen Kompensationsmitteln erreichte Querempfindlichkeitsreduktion ist außerdem noch linearisiert. Dieser linearisierte Querempfindlichkeitsverlauf gestattet es eine lineare elektronische Kompensation der verbleibenden Querempfindlichkeit durchführen zu können. An dieser Stelle wird deutlich, daß sich die Maßnahme der optischen Kompensation mit der Maßnahme der elektronischen Kompensation ergänzend bedingen. Mit der nachgeordneten elektronischen Kompensation wird erreicht, daß der untere lineare Kurvenverlauf der Querempfindlichkeit dann zu quasi null nachkompensiert wird. Der Übergang vom oberen Kurvenverlauf zum unteren Kurvenverlauf in Figur 2 entspricht dem Übergang vom Ausgangssignalverlauf a in Figur 1 zum Ausgangssignalverlauf b in Figur 1. Der Übergang von Ausgangssignalverlauf b über c nach d erfolgt in der erfundungsgemäß angegebenen elektronischen Weise.

Figur 3 zeigt schematisch den erfundungsgemäßen Aufbau eines NDIR-Spektrometers wobei die nachgeschaltete elektronische Korrektur symbolisiert dargestellt ist. Der Aufbau zeigt zwei Strahlengänge, mit jeweils einer Strahlenquelle. Der obere Strahlengang dient zur Messung des <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>-Anteiles und der untere Strahlengang zur Messung des <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>-Anteiles.

In den oberen sowie den unteren Strahlengang sind Meßküvetten eingebracht, in die das entsprechend zu analysierende Gas parallel eingebracht ist. Das zu analysierende Gas wird dabei sowohl durch die Küvette K1 als auch K2 hindurchgeführt und am Ende auch wieder gemeinsam, das heißt parallel abgeführt. Im <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>-Strahlengang ist der Küvette K1 eine Filterküvette FK nachgeordnet die im Meßstrahlengang mit 100 Vol% <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> gefüllt ist und die sogenannte positive optische Filterung vornimmt. Eine nachgeordnete in den Strahlengang einschwenkbare Kalibrierküvette CC1 ist mit <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> in Inertgas gefüllt. Der nachgeordnete Detektor E1 ist gefüllt mit <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> in Edelgas und ist somit auf <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> sensibilisiert. Der elektrische Ausgang des Detektors wird über einen Verstärker V1 bis zu einer symbolisierten Anzeige bzw. Auswertung geführt. Im zweiten Strahlengang ist der Küvette K2 eine in den Strahlengang einschwenkbare Kalibrierküvette CC2 nachgeordnet, welche mit <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> in Inertgas gefüllt ist. Der nachgeordnete Detektor E2 ist mit <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> in Edelgas gefüllt.

Am Gaseintritt ist desweiteren ein Mischreservoir R1 vorgesehen, in welchem das zu messende Gas vor Eintritt in die Küvetten K1 und K2 gesammelt wird. Das Reservoir R1 wird beispielsweise über eine Druckpumpe P1 mit Meßgas beschickt. Es wäre auch möglich, die Pumpe P1 am Gasaustritt der Küvetten K1 und K2 anzutreiben, so daß das zu messende Gas direkt dem Reservoir R1 zugeführt wird, und dann über eine Saugpumpe durch die Küvetten K1 und K2 hindurchgesaugt wird. Wichtig ist hierbei generell, daß die Durchströmung der Küvetten gleichförmig erfolgt, obwohl - wie in Figur 3 sichtbar - das Volumen der Küvetten K1 und K2 unterschiedlich ist. Die Durchströmung muß deshalb in beiden Küvetten K1 und K2 gleichförmig erfolgen, da ansonsten die erfundungsgemäße elektronische Kompensation zwischen dem <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> und dem <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>-Meßkanal kein sinnvolles Ergebnis liefern würde. Für das Messen von Gasen, welche mit Wasserdampf gesättigt sind, ist desweiteren in besonderer Ausgestaltung vorgesehen, daß sowohl die Meßküvetten als auch die Detektoren beheizt werden. Dies ist aus dem Grund sinnvoll, da die Meßanordnung eine Querempfindlichkeit zu Wasserdampf aufweist. Diese Querempfindlichkeit ist durch diese Beheizungsmaßnahme unterbunden.

Das elektrische Ausgangssignal des Detektors E2 wird zu einem Verstärker V2 geführt. Der Ausgangswert des Verstärkers V2 wird hierbei auf die Meßsignalauswertung von E1 aufgeschaltet, in dem eine Offset-Änderung, und zusätzlich eine Drehung, das heißt eine Veränderung des Verstärkungsfaktors vorgenommen wird. Diese elektronische Kompensation kann durch eine entsprechende Schaltung, aber auch durch die in der Beschreibung zu Figur 1 dargestellten Weise Software-gestützt erfolgen.

## 55 Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Bestimmung eines Isotopenanteiles <sup>n</sup>A<sub>x</sub>B<sub>y</sub> eines Meßgases A<sub>x</sub>B<sub>y</sub> mittels nichtdispersiver Infrarotspektroskopie wobei in einem 1. Strahlengang auf die Isotopenkomponente

$A_xB_y$  sensibilisiert und in einem 2. Strahlengang auf das isotopenreine Meßgas  $A_xB_y$  sensibilisiert gemessen wird, und die Meßergebnisse elektronisch verstärkt werden,  
dadurch gekennzeichnet,

5 daß in dem 1. Strahlengang eine zusätzliche optische Filterung durch ein im wesentlichen mit isotopenreinem Meßgas  $A_xB_y$  gefülltes Filter vorgenommen wird, und daß der elektronische Meßwert des 2. Strahlenganges unter Einflußnahme auf den Verstärkungsfaktor und einen Offset in die elektronische Verstärkung des 1. Strahlenganges eingeht.

2. Verfahren zur selektiven Bestimmung eines Isotopenanteiles nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Elemente des Meßgasmoleküls A = Kohlenstoff (C), B = Sauerstoff (O) und die stöchiometrischen Indices X = 1 und Y = 2 sind, und daß das Isotop  $^A A$  das Kohlenstoffisotop  $^{13}C$  ist.
3. Verfahren zur selektiven Bestimmung eines Isotopenanteiles nach Anspruch 1 und 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß im 1. und im 2. Strahlengang das Meßgas mitsamt dem darin enthaltenen Isotopenanteil über nahezu die volle Längserstreckung von in den Strahlengängen vorgesehenen Meßküvetten unter permanenter Durchströmung hindurchgeführt wird, und daß das im 1. Strahlengang vorgesehene Filter im wesentlichen mit dem isotopenreinen Meßgas gefüllt und hermetisch abgeschlossen wird.
4. Nichtdispersives Infrarotspektrometer mit einem ersten und einem zweiten Strahlengang bestehend aus jeweils einem Infrarotstrahler, einer Meßküvette und einem Detektor mit Verstärkerdetektoren welche am Ausgang ein elektrisches Ausgangssignal liefert,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß zur selektiven Isotopenanteilsbestimmung eines Meßgases zwischen der Meßküvette (K1) und dem Detektor (E1) des 1. Strahlenganges zusätzlich eine dem isotopenreinen Meßgas hauptsächlich entsprechenden Gas gefüllte Filterküvette (FK) angeordnet und der nachgeordnete Detektor (E1) auf das anteilmäßig zu erfassende Isotop sensibilisiert ist, und der Detektor (E2) des zweiten Strahlenganges auf das isotopenreine Meßgas sensibilisiert ist.
5. Nichtdispersives Infrarotspektrometer nach Anspruch 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß zur Kalibrierung vor den Detektor (E1) des ersten Strahlenganges eine mit einer Gasmischung aus dem anteilmäßig zu erfassenden Isotop des Meßgases und einem Inertgas gefüllte Kalibrierküvette (CC1) einbringbar ist.
6. Nichtdispersives Infrarotspektrometer nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß zur Kalibrierung vor den Detektor (E2) des zweiten Strahlenganges eine mit einer Gasmischung aus dem isotopenreinen Meßgas und einem Inertgas gefüllte Kalibrierküvette (CC2) einbringbar ist.
7. Nichtdispersives Infrarotspektrometer nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Detektoren (E1, E2) als optopneumatische Detektoren ausgebildet sind.
8. Nichtdispersives Infrarotspektrometer nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Detektor (E1) des ersten Strahlenganges mit einer Mischung aus Edelgas und dem nachzuweisenden Isotop des Meßgases gefüllt ist.
9. Nichtdispersives Infrarotspektrometer nach den Ansprüchen 7 und 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Detektor (E2) des zweiten Strahlenganges aus einer Mischung aus Edelgas und dem isotopenreinen Meßgas gefüllt ist.
10. Nichtdispersives Infrarotspektrometer nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Meßgas im wesentlichen aus einer Mischung der isotopenreinen Meßgaskomponente  $^{12}CO_2$

und dem Isotop  $^{13}\text{CO}_2$  des Meßgases besteht.

- 5        11. Nichtdispersives Infrarotspektrometer nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
          dadurch gekennzeichnet,  
          daß als Edelgas Argon eingesetzt ist.
- 10      12. Nichtdispersives Infrarotspektrometer nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche  
          dadurch gekennzeichnet,  
          daß als Inertgas  $\text{N}_2$  eingesetzt ist.
- 15      13. Nichtdispersives Infrarotspektrometer nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
          dadurch gekennzeichnet,  
          daß die Kalibriermittel bzw. die Gasmischungen der Kalibrierküvetten hermetisch abgeschlossen in die  
          Kalibrierküvetten (CC1,CC2) eingebracht sind.
- 20      14. Nichtdispersives Infrarotspektrometer nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
          dadurch gekennzeichnet,  
          daß das Prüfgas parallel im Bereich des infrarotsenderseitigen Endes in den jeweiligen Meßstrahlen-  
          gang der beiden Meßküvetten (K1,K2) einbringbar und im Bereich des detektorseitigen Endes parallel  
          aus den Meßküvetten austritt.
- 25      15. Nichtdispersives Infrarotspektrometer nach Anspruch 14,  
          dadurch gekennzeichnet,  
          daß am gasausgangsseitigen Ende der Meßküvetten eine Saupumpe zur Aufrechterhaltung der Durch-  
          strömung des Meßgases vorgesehen ist.
- 30      16. Nichtdispersives Infrarotspektrometer nach einem oder mehreren der Ansprüche i bis 13,  
          dadurch gekennzeichnet,  
          daß die Durchströmung der Meßküvetten über eine Druckpumpe erfolgt.
- 35      17. Nichtdispersives Infrarotspektrometer nach Anspruch 15 oder 16,  
          dadurch gekennzeichnet,  
          daß ein Mischreservoir (R1) für das zu messende Gas vorgesehen ist, welches den Meßküvetten  
          (K1,K2) vorgeschaltet ist.
- 40      18. Nichtdispersives Infrarotspektrometer nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
          dadurch gekennzeichnet  
          daß die Meßküvetten (K1,K2) sowie die Detektoren (E1,E2) beheizbar sind.

45

50

55

Fig.1

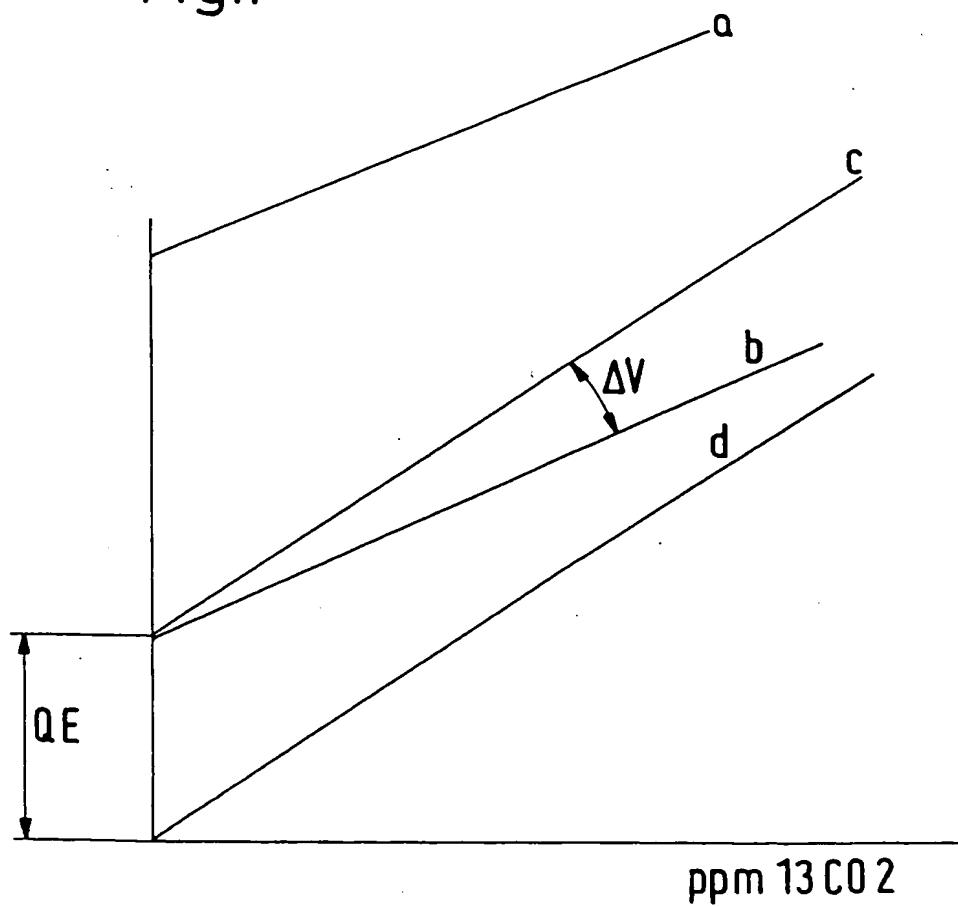


Fig.2

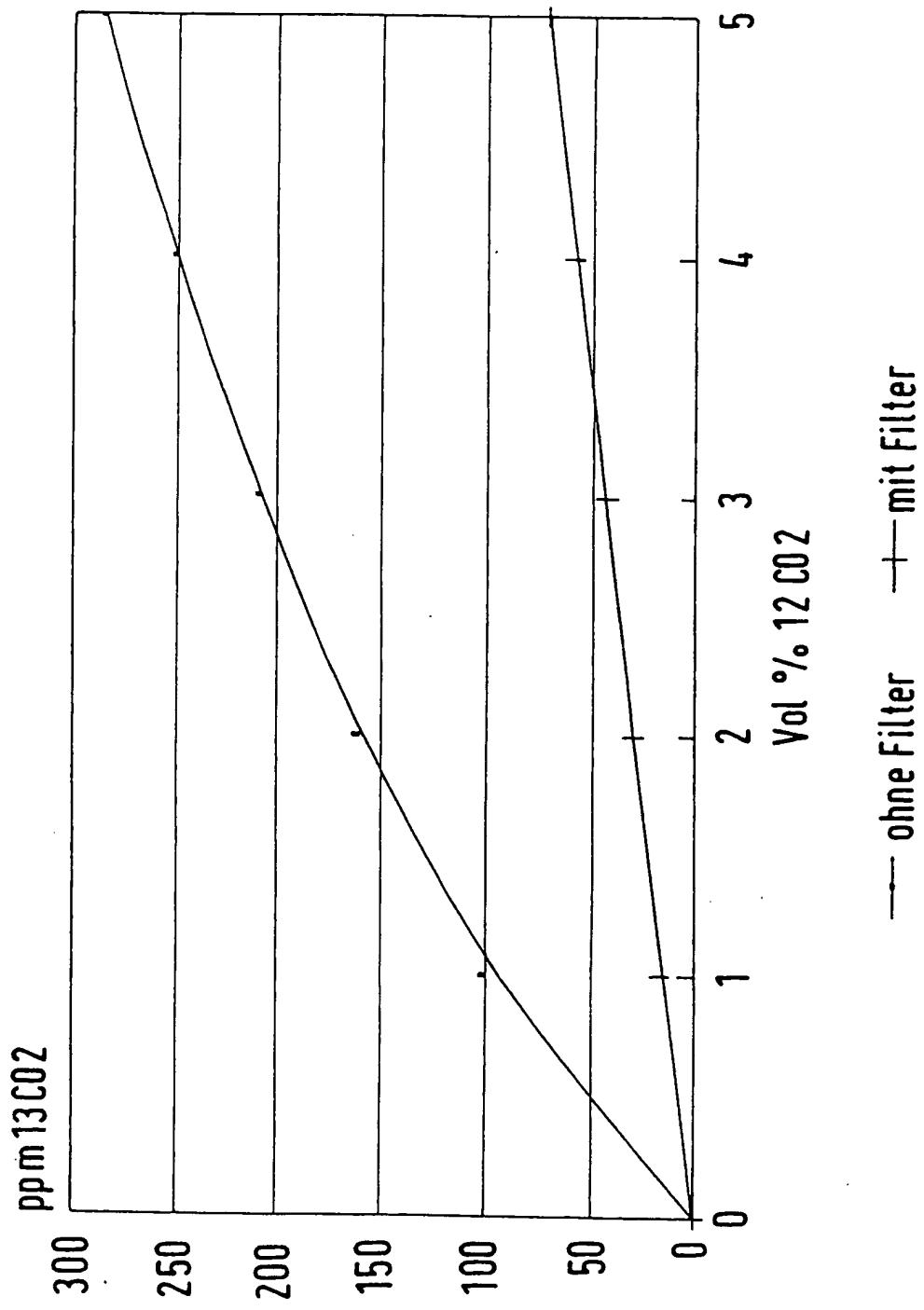
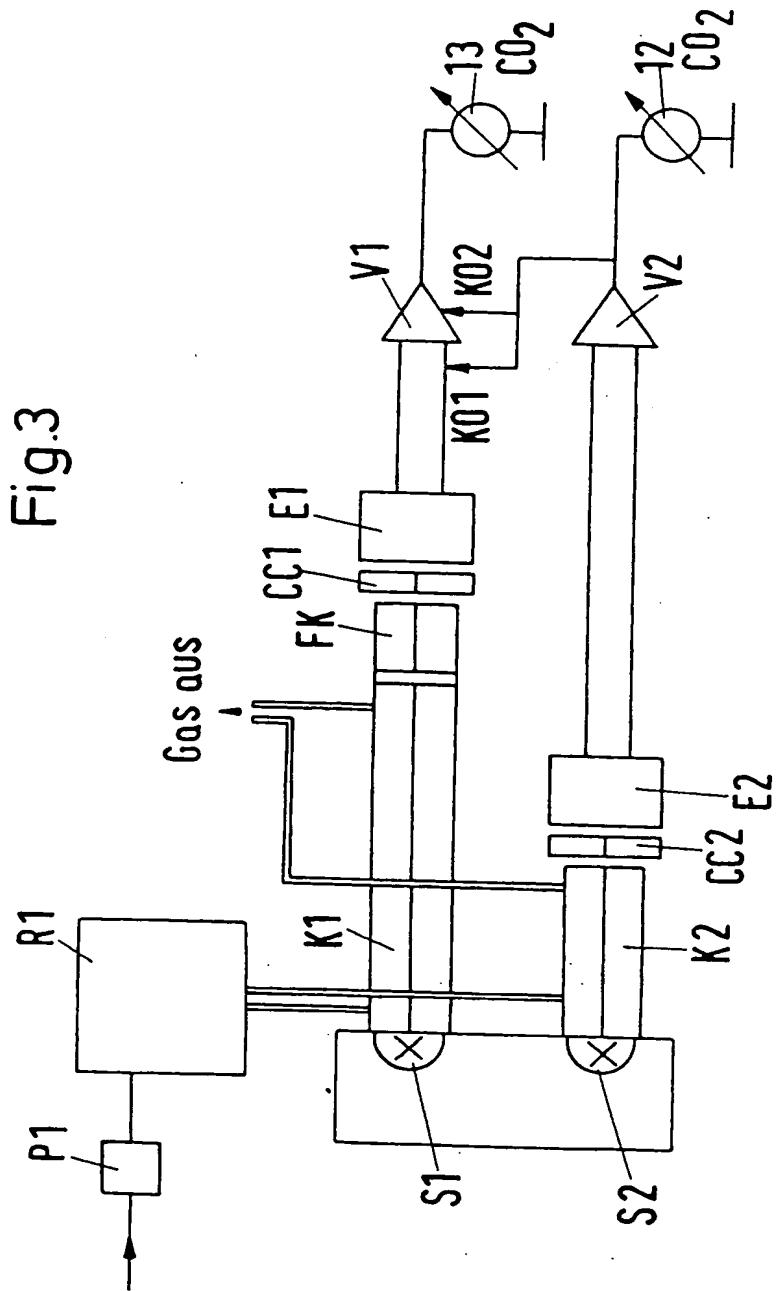


Fig.3





Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 25 0208

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)						
A	GB-A-734 578 (STICHTING VOOR FUNDAMENTEEL ONDERZOEK DER MATERIE) * Seite 1, Zeile 70 - Seite 2, Zeile 116; Abbildungen * ---	1,2,4,10	G01N21/37 G01N21/35						
A	ANALYTICAL CHEMISTRY Bd. 58, Nr. 11, September 1986, COLUMBUS US Seiten 2172 - 2178 IRVING, KLEIN, NAVRATIL, BOUTTON 'MEASUREMENT OF 13CO2/12CO2 ABUNDANCE BY NONDISPERSIVE INFRARED HETERODYNE RATIOMETRY AS AN ALTERNATIVE TO GAS ISOTOPE RATIO MASS SPECTROMETRY' * Seite 2174, rechte Spalte, Absatz 4 - Seite 2176, linke Spalte, Absatz 5 * ---	1,2,10							
A	DE-A-12 97 362 (HOWARD GRUBB, PARSONS & COMPANY) * Ansprüche 1,3 * ---	1,7							
A	GB-A-2 218 514 (GENERAL MOTORS) * Ansprüche * -----	1	<b>RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.5)</b>  G01N						
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdaten der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>28. Oktober 1993</td> <td>KRAMETZ, E</td> </tr> </table> <p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichtschriftliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  I : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort	Abschlußdaten der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	28. Oktober 1993	KRAMETZ, E
Recherchenort	Abschlußdaten der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	28. Oktober 1993	KRAMETZ, E							